

DESINFEKČNÍ ÚČINEK FERÁTŮ PRO ÚPRAVU PITNÉ VODY – LABORATORNÍ TESTY A ČTVRTPROVOZNÍ APLIKACE

**Monika Heřmánková¹⁾, Petra Najmanová²⁾,
Veronika Simonová²⁾, Roman Vokáč¹⁾, Jan Slunský³⁾, Jan Filip⁴⁾**

AECOM CZ, s.r.o., Trojská 92, 171 00 Praha 7, e-mail: Monika.Stavelova@aecom.com

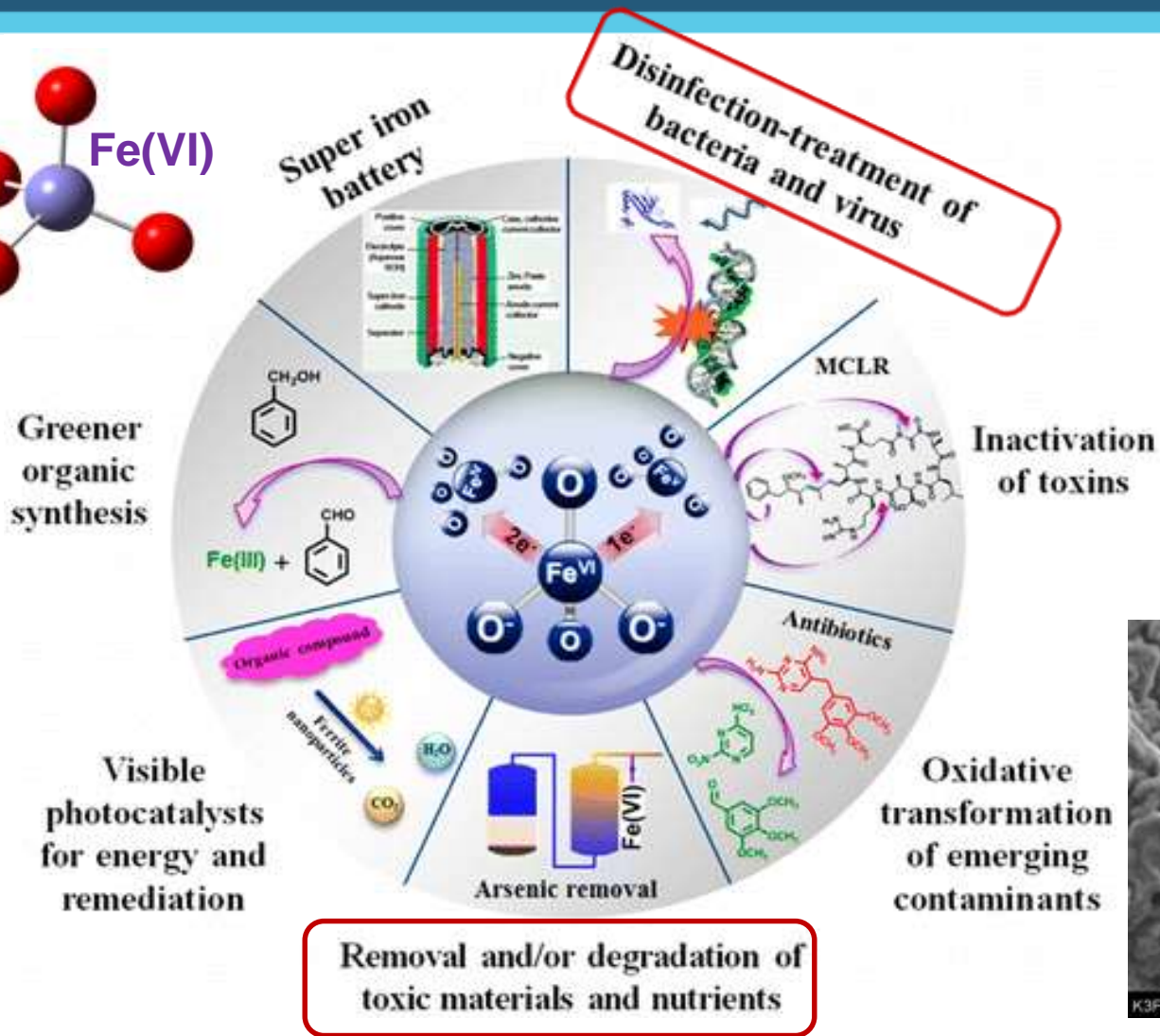
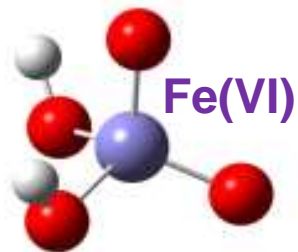
DEKONTA, a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, e-mail: najmanova@dekonta.cz,

LAC, s. r. o., Štefánikova 116, 664 61 Rajhrad, e-mail: slunsky@lac.cz

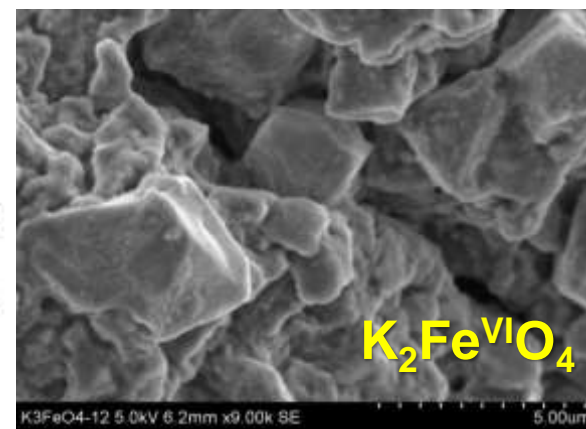
RCPTM, Univerzita Palackého v Olomouci, Šlechtitelů 27G, 783 71 Olomouc, e-mail: jan.filip@upol.cz



Proč FERÁTY ?



Vědecky doporučeno:
Feráty jsou nový typ látek s všestranným využitím v oblasti environmentálních aplikací



- **NANOBIOWAT** = výzkumný projekt „ Environmental friendly **NANO**technologies and **BIO**technologies in **WATER** and soil treatment“
- Podporován TAČR, program Centra kompetence,
- 2012-2019
- Vývoj inovativních technologií ve spolupráci vědeckých institucí a soukromých firem, celkem 9 subjektů – viz loga
- **6 odborných WP, feráty se zabývá WP2**



Obsah přednášky

- 1) **FERÁTY, co jsou zač a k čemu jsou dobré?**
- 2) **FERÁTY – Charakterizace materiálu použitého pro testy**
- 3) **Desinfekční účinky FERÁTŮ na eliminaci bakteriální mikroflóry ve studničních vodách - *laboratorní testy***
- 4) **Odstraňování arzenu pomocí FERÁTŮ a doprovodný desinfekční efekt - *čtvrťprovozní aplikace***
- 5) **Závěry**



FERÁTY, co jsou zač a k čemu jsou dobré?

- Název feráty označuje sloučeniny Fe s oxidačním číslem IV, V a VI
- Silně oxidační vlastnosti, měřený redox potenciál $E_H + 850 \text{ mV}$
- Koncové produkty reakce tvoří netoxické oxidy a oxihydroxidy, které následně mohou fungovat i jako koagulant
- Desinfekční efekt
- Laboratorní testy na úrovni vědeckého výzkumu potvrdily významný aplikační potenciál v oblasti čištění vody
- **PODMÍNKA NUTNÁ PRO PRAKTICKÉ VYUŽITÍ FERÁTŮ:** V roce 2014 byla v rámci projektu NANOBOWAT vyvinuta a následně implementována cenově dostupná technologie výroby ferátů v množství dostatečném pro průmyslové využití

FERÁTY – charakterizace materiálu použitého pro testy

- Feráty ve formě produktu s názvem **ENVIFER**
- Výrobce LAC s.r.o. je členem výzkumného týmu NANOBLOWAT
kontakt: Jan Slunský, slunsky@lac.cz
- Pro testování použity šarže ENVIFER 019 a ENVIFER 035

ENVIFER, šarže *LAC 019*

Suchý produkt

Characterizace Mössbauerovou
spectroskopií & AAS

KFe(III)O_2	$29 \pm 3 \%$
$\text{K}_3\text{Fe(V)O}_4$	$50 \pm 5 \%$
$\text{K}_2\text{Fe(VI)O}_4$	$6 \pm 2 \%$
K_2O	$< 3 \%$

ENVIFER, šarže *LAC 019*

Vodný roztok 0,5 g/L

Characterizace UV-VIS spektrometrií,
510 nm

Time	Absorbance při 510 nm	$\text{K}_2\text{Fe(VI)O}_4$
1 min	0,98	33,35%
24 hod	0,10	3,40%



Desinfekční účinky ENVIFER035 na eliminaci bakteriální mikroflóry ve studničních vodách - *laboratorní testy*

- Zkoumán desinfekční efekt ENVIFER vs chlornan sodný
- Studniční vody
- ENVIFER 035 – obsah $Fe^{(VI)}$ 39,6 hm.%,
vyšší obsah $Fe^{(VI)}$ než ENVIFER 019
- Sledovány mikrobiální parametry dané vyhl. 252/2004 Sb.
- Testované koncentrace činidel – 100 mg/L, 50 mg/L a 2x50 mg/L
(dávkováno s 15 min odstupem)
- Každé stanovení bylo realizováno v triplicátu
- Výsledky testů ukázaly, že desinfekční účinky ENVIFERu a chlornanu sodného jsou srovnatelné. ENVIFER ve třech stanovení ze čtyř dosáhl mírně vyšší účinnosti. Opakovaný přídavek činidel měl v obou případech lepší účinnost než přídavek jednorázový – **viz následující tabulka**



Porovnání účinnosti ENVIFERu a chlornanu sodného na eliminaci sledované bakteriální mikroflory

STUDNIČNÍ VODY	E.coli	Koliformní bakterie	Kultivovatelné MO při 22°C	Kultivovatelné MO při 36°C
	% odstranění	% odstranění	% odstranění	% odstranění
ENVIFER 035 - 100 mg/l	100	71	93	98
ENVIFER 035 - 50 mg/l	100	63	87	97
ENVIFER 035 - 2x 50 mg/l	100	100	97	97
Chlornan 100 mg/l	92	97	86	71
Chlornan 50 mg/l	92	98	82	64
Chlornan 2x50 mg/l	100	100	100	100



Odstraňování arzenu pomocí ferátů a s tím spojený desinfekční účinek - čtvrtprovozní aplikace

- Feráty při reakci s vodou vytvářejí **nanočástice** ve formě amorfních $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-FeOOH}$. **Arzen je během tří až pěti minut adsorbován a částečně začleněn do struktury těchto nanočástic**
- Následně je třeba z vody kvalitně odseparovat vzniklé mikrovločky obsahující hydroxidy Fe a As

Limity pro pitnou vodu (Vyhl.252/2004 Sb.):

As	Max. přípustná koncentrace	10 μg / L
Fe	Limitní hodnota	200 μg / L

Byly testovány dva zdroje podzemní vody s přirozeně zvýšeným obsahem As (lokalita „MEZ“, lokalita „KLU“). Vzdálenost obou lokalit je 12 km.

1. Lokalita "MEZ":	As 70 - 90 μg / L
2. Lokalita "KLU":	As 90 - 100 μg / L

Na základě úspěšných laboratorních testů s podzemními vodami byla navržena a sestrojena mobilní technologická linka o výkonu 100 L/hod pro testování *on-site*

Lokalita MEZ

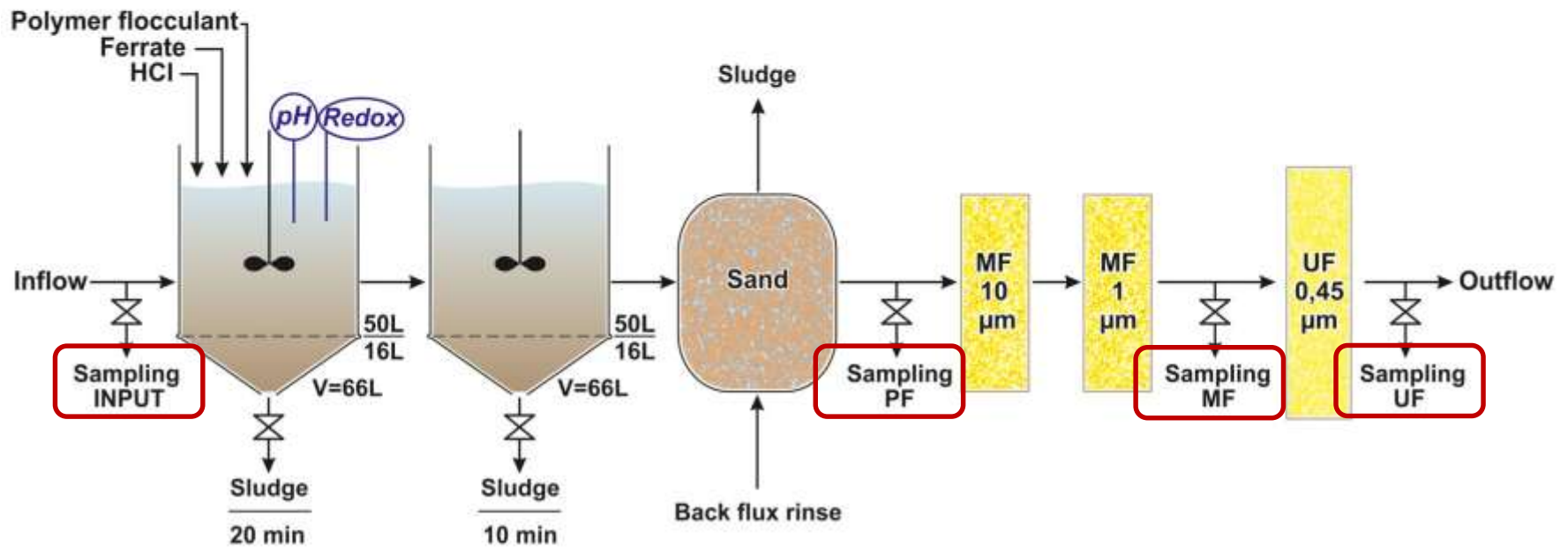


Lokalita KLU



TECHNOLOGICAL LINE FOR ARSENIC REMOVAL FROM GROUNDWATER BY FERRATES

Approx. 100 L/hr



Čtvrtprovozní technologická linka pro odstraňování As z vody pomocí ferátů, 100 L/hod (2 objemy za hod)



1. Reaktor
2. Sedimentace
3. Písková filtrace
4. Mikrofiltrace 10 μm
5. Mikrofiltrace 1 μm
6. Ultrafiltrace 0,45 μm

- ❖ 50 L vody
- ❖ Feráty(ENVIFER) dávkování:
5-10-15-20 mg/L
(250-500-750-1000 mg/50L)
- ❖ Polymerní flokulant 0,5 g/L:
0,5-1,0 ml/50L
- ❖ HCl 10%: 4 -7 ml/50L



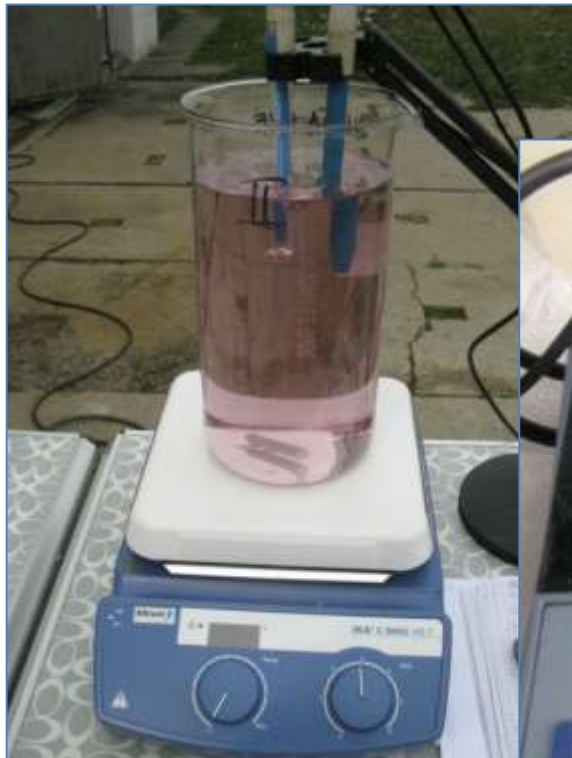
Čtvrtprovozní aplikace 100 L/hod, realizace *on-site*



1. **Potvrzení správného dávkování reagentů (ferát, HCl, flokulant) pomocí laboratorních testů *on-site***
2. **Testy na pilotní technologické lince, pro každou dávku ferátu 2x, (ENVIFER 019 - koncentrace 5; 10; 15; 20 mg /L. Vzorkovací místa: vstup + voda za pískovou filtarcí (PF), voda za mikrofiltrací – (MF) a za ultrafiltrací (UF)**
3. **Analýzy vzorků z testování byly realizovány v nezávislé akreditované laboratoři ALS (As, Fe, pH, mikrobiologie)**



**Laboratorní testy
on-site:
finální ověření
správného dávkování
reagentů s čerstvou
vodou**



Technologický test on-site: měření a odběry vzorků





Čtvrtprovozní aplikace - výsledky duplikovaných testů pro oba zdroje vody

	As vstup ($\mu\text{g/L}$)	As výstup Po ultrafiltraci ($\mu\text{g/L}$)							
		Ferát ENVIFER šarže 019 5 mg/L		Ferát ENVIFER šarže 019 10 mg/L		Ferát ENVIFER šarže 019 15 mg/L		Ferát ENVIFER šarže 019 20 mg/L	
		A	B	A	B	A	B	A	B
Lokalita MEZ	89	11	17	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Lokalita KLU	102	NA	NA	13	17	12	<5	<5	5

Odstraňování arzenu jednotlivými filtračními stupni

	Lokalita MEZ, ENVIFER 10 mg/L		Lokalita KLU, ENVIFER 15 mg/L	
	As – zbytkový obsah	As odstraněný v daném filtračním stupni	As – zbytkový obsah	As odstraněný v daném filtračním stupni
	%	%	%	%
vstup	100	0	100	0
za PF	49,5	50,5	61,3	38,7
za MF	11,9	37,6	42,4	18,9
za UF	0	11,9	0	42,4

- Chemické složení konkrétní vody ovlivňuje:
 - Tvorbu a velikost separovaných mikrovloček Fe-As, tj. podíl arsenu odstraněný na specifickém filtračním stupni, tj. výši provozních nákladů
 - **PROTO testy s čistou vodou, pouze s přidavkem arsenu, jsou pro návrh technologie nepoužitelné**
- Stáří vody má také vliv na tvorbu vloček, proto jsou realizovány ještě na místě verifikační laboratorní testy



Desinfekční efekt, lokalita KLU

Mikrobiologická data před a po přidavku ENVIFERu pro 10-15-20 mg/L

		VSTUP	UF_ No flocculant 10 mg/L	UF_B 10 mg/L	UF_B 15 mg/L	UF_B 20 mg/L
<i>Clostridium perfringens</i>	KTJ/ 100 mL	0	0	0	0	0
<i>Coliform Bacteria</i>	KTJ/ 100 mL	100	0	0	0	0
<i>Enterococci</i>	KTJ/ 100 mL	57	0	0	0	0
<i>Escherichia coli</i>	KTJ/ 100 mL	0	0	0	0	0
Microorganismy kultivace při 22°C	KTJ/mL	3300	18	0	3	0
Microorganismy kultivace při 36°C	KTJ/mL	2900	10	0	0	0



- ❖ 1 kg ENVIFER: 80 EUR
- ❖ ENVIFER spotřeba na odstranění As : 10 -15 mg/L = 10-15 g/m³
- ❖ ENVIFER cena na 1 m³ vyčištěné vody: 1,0-1,1 EUR/m³

Limitace metody

- ❖ vyšší koncentrace P snižuje účinnost odstranění As



- ❖ Výsledky laboratorních testů ukázaly, že desinfekční účinky ENVIFERu a chlornanu sodného jsou srovnatelné. Opakovaný přídavek činidel měl v obou případech lepší účinnost než přídavek jednorázový. **Feráty jsou tedy možnou alternativou desinfekčního činidla, uvažuje-li se o náhradě chlorace s ohledem na eliminaci přítomnosti trihalometanů a dalších nežádoucích halogenovaných látek vznikajících při chloraci vody.**
- ❖ Účinnost ferátů na separaci As byla potvrzena na dvou zdrojích podzemní vody s přirozeně zvýšeným obsahem As, jehož koncentrace 10x překračuje limit pro pitnou vodu. Vyčištěná voda v obou případech dosáhla požadované koncentrace As ($<10 \mu\text{g} / \text{L}$). Optimální dávka ferátu (= ENVIFER LAC 019) pro testované zdroje byla 10 – 15 mg/L (10 - 15 g/m³)
- ❖ Vyčištěná voda vystupující z technologické linky vyhovovala požadavkům pitné vody i z hlediska mikrobiologických parametrů
- ❖ Mobilní testovací jednotka s kapacitou 100 L/hod umožňuje v dostatečném měřítku optimalizovat dávkování potřebných reagentů *on-site* a tím nabízí potenciálním zájemcům záruku výsledku

Děkuji za vaši laskavou pozornost

Poděkování:

- Tento příspěvek vznikl v rámci výzkumného projektu Nanobiowat, č. TE01020218 financovaného TAČR v programu Centra kompetence.

- Zvláštní poděkování patří Ing. Petru Vaškovi z 1.SČV, a.s. za laskavou spolupráci a odborné konzultace a samozřejmě všem členům řešitelského týmu WP2